

Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference D.

(Extractive translation)

**Patent Laid-Open Gazette**

**Patent Laid-Open No.** Sho 51-13819

**Patent Laid-Open Date:** February 3, 1976

**Patent Application No.** Sho 49-85337

**Patent Application Date:** July 25, 1974

**Inventor:** Yasutaka Iwai

**Applicant:** Electrochemical Industry Inc.

**Title of the Invention:** Composition for use in alkali-proof glass fiber

**The claim:**

A composition used for alkali-proof glass fiber comprising 42-66 % by weight of  $\text{SiO}_2$ , 5-30 % by weight of  $\text{MgO}$  and 5-50 % by weight of  $\text{CaO}$ .

Page (1), left column, lines 9-12 from the bottom

The present invention relates to a composition having high alkali resistance for use in glass fiber, in more detail, a glass composition which, among alkali-proof compositions having as main components  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ , is easy to make into fiber.

Page (2), left column, lines 4-8

The present invention is directed to a composition that  $\text{CaO}$  having a large positive charge is added to a  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  type composition, and based on the fact that the liquidous temperature of a  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$  three components system lowers sharply in the range of a certain composition and the liquid viscosity also reduces favourably for making fiber.

It is well-known that a low fusing temperature and low viscosity region is present, particularly, in a wide range around diopside which makes central composition. As a result of searching a relation between composition and alkali resistance from such a viewpoint, an alkali resistance region was found in the wide range around the above diopside.

According to the present invention, the alkali resistance region comprises as essential components 42-66 % by weight of  $\text{SiO}_2$ , 5-30% by weight of  $\text{MgO}$  and 5-50 % by weight of  $\text{CaO}$ . With this region, an alkali-proof composition can be obtained in which an alkali elution rate is substantially 0 %.



Your Ref.: Case 700 X-60 Manville Ref.: 6207 CIP 1  
cited reference D.

⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 51-13819

⑬公開日 昭51.(1976) 2.3

⑭特願昭 49-85337

⑯出願日 昭49.(1974) 7.25

審査請求 未請求 全3頁

庁内整理番号

7417 41

⑫日本分類

21 A23

⑬Int.Cl?

C03C 3/04

C03C 13/00

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称

耐アルカリ性ガラス繊維用組成物

2. 発明者

居 所 新潟県西頸城郡青柳町大字青柳2229番地

電気化学工業株式会社青柳工場内

氏 名

岩 井 康 雄

3. 特許出願人

生 所 郵便番号100

東京都千代田区有楽町1丁目10番地

名 称

電気化学工業株式会社

代表者 花 岡 弥

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書

1 通

(2) 図 書 関 本

1 通

49-085337

明 細 書

1. 発明の名称

耐アルカリ性ガラス繊維用組成物

2. 特許請求の範囲

$SiO_2$  42～66重量％、 $MgO$  5～30重量％、

$CaO$  5～50重量％からなる耐アルカリ性ガラス  
繊維用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐アルカリ性の高いガラス繊維用組成物、さらに詳しくは $SiO_2$ 、 $MgO$ 、および $CaO$ を成分とする耐アルカリ性組成物のなかで、とくに容易に繊維化しうるガラス組成物に関する。

合成樹脂強化用のガラス繊維はアルカリに侵食されやすいため、セメント複合材やけい酸カルシウム複合材として使用できない。このため現在もなお石棉繊維が補強材として用いられている。

しかし、石棉は天然産で供給に限界があること、人体に有害であるという観点から、人造の耐アルカリ性ガラス繊維への転換が急務である。

本発明は、このような実情下において従来の石棉やガラス繊維より耐アルカリ性の優れたガラス繊維用組成物を提供することを目的とする。

耐アルカリ性ガラス繊維として既に $SiO_2$  -  $CaO$  -  $Na_2O$ 系、 $SiO_2$  -  $Al_2O_3$  -  $MgO$  -  $CaO$ 系、 $SiO_2$  -  $Fe_2O_3$  -  $MgO$ 系等の組成物からなるものが知られている。

本発明は本質的に $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ の基本成分からなるガラス繊維である。

従来の石英ガラスウールはガラス形成酸化物である $SiO_2$ 成分からなり、耐薬品性が優れていることは周知であるが、アルカリ性溶液には高温でかなり侵食される。

又、工業的に量産することは困難なためきわめて高価である。

一方、 $SiO_2$ に塩基性の網目修飾酸化物 $MgO$ を作用させるに従い、溶融物の粘度は急勾配で下がり、 $MgO$ ・ $SiO_2$ 二成分からなるガラス組成物近で最も低い液相線温度を与える。この組成物を解融して得たガラスの耐アルカリ性は石英が

ラスフールに比べかなり改良されるが、溶解温度が通常のガラスに比べてかなり高く実用的に繊維化され得る物質ではない。

本発明は  $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgO}$  系組成物に正電荷の大きい  $\text{CaO}$  を添加した組成物に関するもので、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{CaO}$  三成分系の液相線温度はある組成範囲で急速に低下すると共に液体の粘度も繊維化に有利に減少する事実に着目した。

即ち、本発明は前記成分を試薬配合して遠心式電気炉で溶解し、湯出しノズルを介して湯出しを行ない、その流下融体を回転円盤に受けて微少粒として分散後、さらにその円盤をとり囲むようにセットしたリングから  $5\text{kg}/\text{cm}^2$  のエアを噴射させて繊維化することが可能である。

得られたガラス繊維の鉱物組成はダイオプไซด์を中心に、さらにワラストナイト、シェードワラストナイト、アケルモナイト、プロトエンストタイト並びにトリジマイトなどを含み、これが更に固溶化あるいは複化合物となっているとみられる。

上記組成において  $\text{SiO}_2$  が 66 重量%を超えると粘性が大となり繊維化した際、繊維径が極めて太くなり繊維強度が小さくなり、 $\text{SiO}_2$  が 42 重量%未満の場合には溶解温度がきわめて高くガラス化領域からはずれる傾向となり、繊維化が困難となる。

又、 $\text{MgO}$  が 30 重量%を超えるとフォルステライトを含むようになり、溶解が困難となり、逆に  $\text{MgO}$  が 5 重量%未満ではアルカリ溶出率が高くなる。

さらに又、 $\text{CaO}$  が 50 重量%を超えると繊維の耐アルカリ性が劣化してくるし、 $\text{CaO}$  5 重量%未満では溶解温度が高く、繊維化を困難にする。本発明においてガラスの溶解作業温度、繊維化時の粘性、並びに得られる繊維の強度特性の上から評価して好ましい組成範囲は  $\text{SiO}_2$  50 ~ 63 重量%、 $\text{MgO}$  10 ~ 23 重量%、 $\text{CaO}$  18 ~ 37 重量%である。

又、本発明に係る必須の 3 成分以外の酸化物の割合は、本発明の目的とする繊維化可能な計

時に中心組成となるダイオプタイトのまわりには広範囲の低融点、低粘度範囲が存在することは周知であるが、この点に着目して組成と耐アルカリ性の関係と追求した結果、上記のダイオプタイトを中心に広範囲の耐アルカリ性領域を発見したものである。

本発明によれば耐アルカリ性領域として  $\text{SiO}_2$  42 ~ 66 重量%、 $\text{MgO}$  5 ~ 30 重量%、 $\text{CaO}$  5 ~ 50 重量%を必須成分とすればよく、この範囲ではアルカリ溶出率は実質的に 0% である耐アルカリ性を示す組成物を得ることができる。

ここでアルカリ溶出率はガラス又は繊維の耐アルカリ性を示す尺度で、ガラス又は繊維をメノウ乳鉢で  $10\mu$  以下の粉末にした試料 1g を  $100^\circ\text{C}$  の  $1\text{N}$  -  $\text{NaOH}$  液 50cc に浸漬して 1 時間処理し、次いで No5C 伊紙上で充分伊過、水洗を繰返した後乾燥秤量する。

試料採取量を  $W_1$  g、乾燥後の重量を  $W_2$  g とするとアルカリ溶出率は次式で表わされる。

$$\text{アルカリ溶出率}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

アルカリ性ガラス組成物となり得る限り黙認されるものであるが、酸化物含有量は限界的であり、アルカリ溶出率が実質的に 0% である高度の耐アルカリ性を維持するためには好ましいものではない。

以下に本発明の実施例について述べる。

#### 実施例

特級試薬  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  と 1 級試薬  $\text{MgO}$  を用いて第 1 表の如く 8 種の異なった組成となる様調合し、之をメノウ乳鉢に移し、メタノール浸潤下で十分混合する。

こうして得た調合試料約 1g を白金ルツボに充填して  $1600^\circ\text{C}$  の温度で 30 分間溶解する。この溶解物を炉外に取り出して空冷させガラス塊を作成する。

次にこのガラス塊をメノウ乳鉢に移して  $10\mu$  以下の微粉末になる迄粉碎してアルカリ溶出テストに供する。

又、ガラス組成物の高温領域での溶解温度と粘性の関係を知るために次の方法を用いた。

即ち、調合試料にバレイショデンプン糊を加えて混練して小豆粒の大きさに丸めて  $Pt:5$  も  $Rh-Pt:20$  も  $Rh$  熱電対の先端に取り付け、熱電対の球状接合部を覆う、

一方、加熱炉はその胴部に石英ガラス製の覗き窓を設けておき、外部から炉内の状態を観察できるよう製作する。そして炉内に挿入した熱電対の先端が丁度覗き窓から見通せる様にセットする、

この様にすれば加熱炉の昇温に伴う組成物の熱的变化の模様を肉眼で観察することができる、

組成と溶融開始温度及びアルカリ溶出率の結果を第1表に示す、

第 1 表

		組 成 (モル%)			溶融開始温度 (°C)	アルカリ溶出率 (%)
		CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>		
実 例	例 1	29.5	8.5	62.0	1320	< 0.1
	例 2	35.5	12.5	52.0	1350	< 0.1
	例 3	29.5	20.5	50.0	1360	< 0.1
	例 4	20.0	23.6	57.0	1390	< 0.1
比 較 例	例 5	18.0	19.5	62.5	1380	0.2
	例 6	34.5	12.0	53.5	1360	< 0.1
	例 7	28.0	13.0	59.0	1360	< 0.1
	例 8	25.0	19.0	56.0	1390	< 0.1

められる。

しかも本発明の組成物の範囲を好適にとれば溶融温度は通常のガラス繊維の場合と同様であり、溶融作業は容易である。

又、繊維化の温度を調節して粘性を適正に選べば長繊維、短繊維のいずれも製造することが可能である。

特許出願人 電気化学工業株式会社

## 二 較 例

本発明の比較例について述べる、

用いた試薬として特級  $Na_2O$  を追加したものは前述の実施例と同様の手順をふんだ、

石英ガラスワール、A ガラス繊維、C ガラスペレットは市販品を用いた、

これらの結果を第2表に示す、

第 2 表

		組 成 (モル%)			溶融開始温度 (°C)	アルカリ溶出率 (%)
		CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>		
比 較 例	例 9	0	40.0	60.0	1560	5.7
	例 10	10.0	24.0	66.0	1370	1.3
	例 11	石英ガラスワール			-	52.3
	例 12	A ガラス繊維			-	5.5
	例 13	C ガラスペレット			-	1.5

第1表に示した実施例と、第2表に示した比較例を見ればわかるごとく、本発明のガラス繊維組成物はアルカリ溶出率が0.2%以下であって石英ガラスワールや  $Na_2O - CaO - SiO_2$  系、 $Na_2O - MgO - SiO_2$  系組成物より優れていることが認められる。

生 所 公 開 日

昭和50年1月23日

特許庁長官 青 藤 英 雄 殿

- 1 事件の表示 昭和49年特許第 85337 号
- 2 発明の名称 耐アルカリ性ガラス繊維用組成物
- 3 変更に係る表示  
フリガナ ナヨダ クウツクテヨウ  
変更前の表示 東京都千代田区片貝町1丁目10番地  
郵便番号 100  
フリガナ ナヨダ クウツクテヨウ  
変更後の表示 東京都千代田区片貝町1丁目4番1号
- 4 変更原因及びその発生年月日 昭和50年1月1日 住居表示実施
- 5 変更した者  
事件との関係 特許出願人  
フリガナ ナヨダ クウツクテヨウ  
生 所 東京都千代田区片貝町1丁目4番1号  
フリガナ ナヨダ クウツクテヨウ  
名 名 (329) 電気化学工業株式会社  
代表者 佐 田 博 司